

水熱合成により得られる WO_3 の形態と結晶構造に添加剤と pH が及ぼす影響Effects of additives and pH on morphology and crystal structure of hydrothermally synthesized WO_3 東大工¹、東大生研²、九大先導研³ ○(M1)工藤 櫻彩子¹、張 国柱¹、矢嶋 超彬¹、田中 貴久¹、高橋 綱己³、柳田 剛³、八木 俊介²、内田 建¹Dept. of Materials Eng.¹ and Institute of Industrial Science², The Univ. of Tokyo, Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyusyu Univ.³, ○S. Kudo¹, G. Zhang³, T. Yajima¹,T. Tanaka¹, T. Takahashi³, T. Yanagida³, S. Yagi², K. Uchida¹

E-mail: kudo@ssn.t.u-tokyo.ac.jp

[背景および目的] 低濃度のアセトンを高感度かつ選択的に認識するセンサは、呼吸から非侵襲で糖尿病の予兆をとらえられる可能性があり注目されている。酸化物半導体ナノワイヤは、基材や修飾触媒を変えることで、様々な分子を高い感度で認識できるため、次世代の分子センサ用材料として着目されている。なかでも、酸化タングステン (WO_3) はアセトンのセンシング基材として高いポテンシャルを持つことが知られており、水熱合成によって、電極の形成が容易で比表面積が高くセンサ材料に最適な単結晶ナノワイヤ (Nanowire: NW) 形状に成長させることも可能である。しかし、酸化タングステン (WO_3) の水熱合成は、成長条件によってその構造は多様に変化し、アセトンを認識するために最適な空間群を有する六方晶の WO_3 NW (h-WO_3) の成長条件は完全には理解されていない。例えば、 Na^+ と SO_4^{2-} が存在する溶液中では一般に h-WO_3 NW は [001] 方向に成長するという報告が多い[1-4]が、(001)面に吸着する NH_4^+ を添加することで、 Na^+ と SO_4^{2-} を含む溶液から [110] 方向に成長した h-WO_3 NW を合成したという報告もある[4]。また、 NH_4^+ の添加によって [110] 方向に成長した NW では、酸素原子の配置のずれに起因した空間群の変化が報告されている。さらに、この [110] 方向 NW では、NW 側面である (002) 面に酸素配置のずれによる電子分布の偏りが発生し、 NH_4^+ を添加しない [001] 方向 NW よりもアセトンを高い選択性で認識するという報告がある[5]。このように、 NH_4^+ を添加することで、アセトン認識に最適な空間群を有する h-WO_3 NW が合成できるが、その形態が pH によってどのように変化するかを詳細に調べた研究はなかった。本研究では、アセトンを高い選択性で認識するセンサの実現を目指して、 h-WO_3 NW の水熱合成において、pH とキャッピング剤として機能する硫酸塩 (特に硫酸アンモニウム) による NW の形態や結晶構造の変化を調べることを目的とした。

[実験方法] 以下に示す水熱合成法で h-WO_3 NW を合成した。約 4 g の W 粉末を約 30 g の過酸化水素水に氷浴中で溶解させた。その後、Pt 粒子を加え、過酸化水素水を取り除き、希釈した。この溶液を攪拌しながら、シュウ酸 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) を加え、pH が約 1.5-1.7 になるまで NaOH 溶液を滴下し、硫酸ナトリウム (Na_2SO_4)、もしくは硫酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) を添加した後、200°C で 30 時間加熱した。加熱後の溶液をイオン交換水で洗浄し WO_3 NW を得た。合成した WO_3 NW を SEM、X 線回折などで分析し、NW サイズの pH 依存性をまとめた。

[結果と考察] pH=1.60 で合成した WO_3 NW の SEM 像を Fig.1 に示す。上記の合成プロセスによって NW が合成されていることが確認できる。また、同試料の XRD プロファイルを Fig.2 に示す。対応するピークと合致する PDF card の番号も図中に示した。粉末回折データベースの情報から、試薬を変えたことで異なる空間群の h-WO_3 が合成され、 Na_2SO_4 を用いた場合は P6/mmm、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を用いた場合は P63/mcm である。これは先行研究[5]と一致している。また pH を変えた際の NW の直径・長さの変化を Fig.3 に示す。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を添加した場合には、pH を 1.5 から 1.6 に変化させると NW の直径・長さともにわずかに増大することが確認された。このような変化が生じた理由として、溶液中の化学種の濃度が先行研究[5]と異なることや、pH によって変動することが考えられる。そこで、定温定圧化での安定度定数と実験で用いた試薬の量を用いて、溶存化学種濃度を計算したところ、前述した Na^+ や SO_4^{2-} だけでなく、シュウ酸由来の化学種などの濃度も大きく変動することが分かった。よって、他の化学種も NW の成長に寄与していると考えられる。講演では、pH による溶存化学種の存在割合の変化が、 WO_3 の結晶構造や形態に与える影響を詳細に議論する。

謝辞: 本研究の一部は、JST-CREST (JPMJCR19I2) および科研費 (18H05243) の支援を受けたものである

[参考文献] [1] J.-H. Ha et al., *J. Alloys Compd.*, **475**, 446, 2009. [2] B. Miao et al., *Mater. Lett.*, **147**, 12, 2015. [3] K. Huang et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 155417, 2008. [4] J. Zhu et al., *Chem. Commun.*, **47**, 4403, 2011. [5] Q. Jia et al., *J. Mater. Chem. A*, **2**, 13602, 2014.

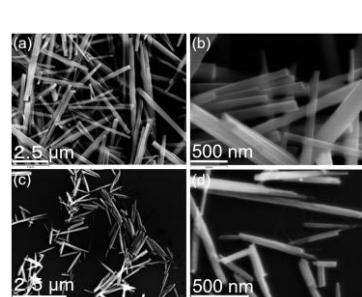


Fig.1: SEM images of h-WO_3 nanowires prepared with different additives. (a), (b) Na_2SO_4 . (c), (d) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

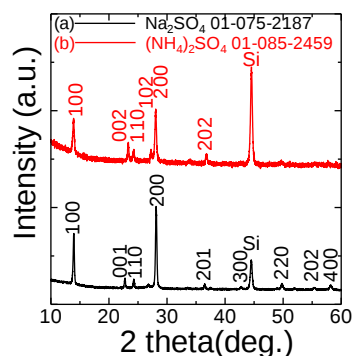


Fig.2: XRD patterns of h-WO_3 nanowires prepared with different additives (a) Na_2SO_4 . (b) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

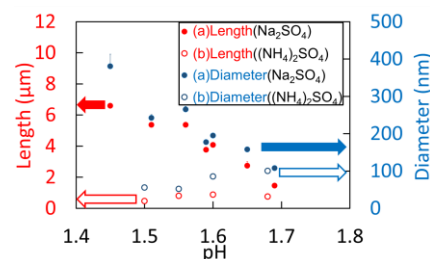


Fig.3: pH dependencies of the lengths and diameters of h-WO_3 nanowires prepared with different additives (a) Na_2SO_4 (b) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$